

KMnO₄/H⁺二次酸化による酸化グラフェンの蛍光増強

Enhancing the photoluminescence of graphene oxide by second KMnO₄/H⁺ treatment

○屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之(京大院工)

○Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura,

(Dept. of Mater. Sci. & Eng., Kyoto Univ.)

E-mail: tu.di.57c@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに：当研究室の研究は，高真空中での真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV)光照射により酸化グラフェン(Graphene oxide, GO)の還元とサブミクロンレベルでのパターンニング，およびその導電性の増強をこれまで報告した.^[1]しかし，酸化グラフェン還元体(Reduced graphene oxide, rGO)には欠陥が残留し，完璧なハニカム共役構造への回復は困難であり，高速電子デバイスへの展開には限界がある．一方，GOに含まれる酸素官能基はバンドギャップを開く効果がある．GOの酸化還元度を調整することで，エレクトロルミネセンス(EL)などへの応用が期待できる．本研究はVUV光の修飾・加工によるGO/rGOのELデバイスの作製を目指す．GOのEL発光を実現するための基礎として，フォトルミネセンス(PL)及び対応する電子構造を調査する必要がある．本発表では，今まで用いた改良Hummers'法により作製したGOの蛍光特性調査及びKMnO₄/H⁺の二次酸化によるGO蛍光の増強と波長の制御を報告する．

実験と結果：20 mg KMnO₄固体，272 μ L 濃 H₂SO₄と8 mL H₂Oをビーカーに入れて，室温で放置または80°Cで加熱した．2 mL GO水分散液を上記の溶液に入れ，酸化反応を始めた．10 min ずつ溶液を1 mL サプリングし，100 μ L H₂O₂により反応を中止した．遠心分離10回で，GOを精製した．サンプルを蛍光分光光度計によりGO水分散液の蛍光発光スペクトルを計測した．室温で処理したGOの蛍光発光スペクトルを図1aに示す．370 nmの紫外線により励起されたGOは510 nmを中心ピークとして，400 nmから600 nmまで広い蛍光発光が見られた．510 nmのメインピーク以外，470 nm及び570 nmには肩ピークも見られ，それぞれC=Oの π^* -n遷移，sp²クラスターの π^* - π 遷移，C-OHの σ^* -n遷移に由来する．^[2] KMnO₄/H⁺処理により，消光効果のあるカルボキシル基とエポキシド基を除去することで，蛍光発光の増強を観察した．

80°Cで処理したGOの蛍光発光スペクトルを図1bに示す．室温と同様な蛍光発光の増強に加えて，発光波長の変化も観察された．具体的には，510 nmと570 nmの酸素官能基に由来する発光ピークが低減し，470 nmのsp²クラスターに由来するピークが増強した．高温でのKMnO₄/H⁺処理の酸化反応を促進することで，酸素官能基は酸化反応により除去され，それに由来する発光が低減した．さらに，sp²クラスターと酸素官能基の励起電子遷移が低減し， π^* - π 遷移の発光を強めたと考えた．80°Cで10 minと60 min処理したサンプルの蛍光写真を図1cに示す．それぞれに目視で見える黄色と青色の蛍光が現れた．

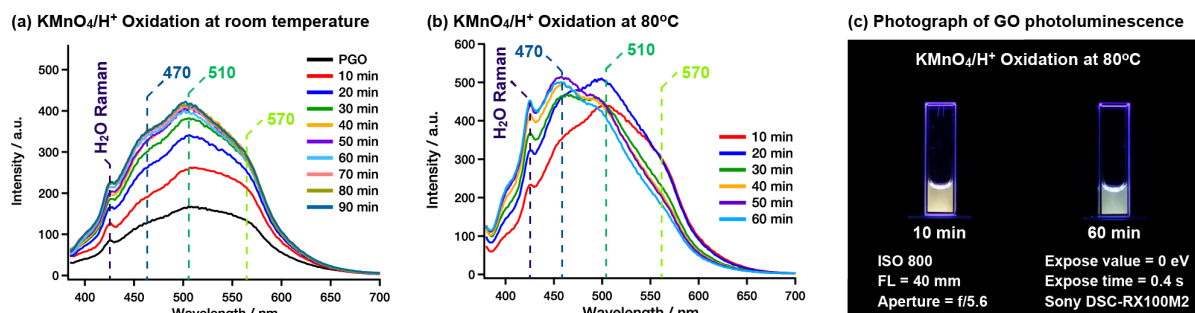


Figure 1 Photoluminescence (PL) emission spectra of GO treated by KMnO₄/H⁺ at (a) room temperature and (b) 80 °C. (c) Photographs of the PL of treated GO solutions. A UV LED flashlight was used as the excitation source.

[1] (a) Y. Tu, T. Ichii, O.P. Khatri, and H. Sugimura, Appl. Phys. Express 7, 75101 (2014). (b) Y. Tu, T. Ichii, T. Utsunomiya, and H. Sugimura, Appl. Phys. Lett. 106, 133105 (2015).

[2] (a) C.T. Chien, Eda, H. C.W. Chen et al., Angew. Chemie - Int. Ed. 51, 6662 (2012). (b) M. Li, S.K. Cushing, X. Zhou, S. Guo, and N. Wu, J. Mater. Chem. 22, 23374 (2012).